

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/76465 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/09

87, D-47057 Duisburg (DE). SEIPEL, Werner [US/US];
Hofstrasse 29, D-40723 Hilden (US). KOESTER, Josef
[DE/DE]; Fährstrasse 226, D-40221 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05171

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 075.9 15. Juni 1999 (15.06.1999) DE

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HENSEN, Hermann
[DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). EG-
GERS, Anke [DE/DE]; Fürstenwall 137, D-40215 Düs-
seldorf (DE). KOSBOTH, Celia [DE/DE]; Sternbuschweg

(54) Title: METHOD FOR THE DURABLE SHAPING OF KERATIN FIBRES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DAUERHAFTEN VERFORMUNG VON KERATINFASERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the durable shaping of keratin fibres, in which the fibres are treated with an aqueous preparation of a keratin-reducing substance before and/or after mechanical shaping. Once the substance has taken effect, the fibres are rinsed with a first rinse and then fixed with an aqueous preparation of an oxidation agent. Once said oxidation agent has taken effect, the fibres are rinsed again. The method is characterised in that an aqueous preparation of the keratin-reducing substance and/or the oxidation agent is used, containing (a) 0.1 to 20 % by weight of alkoxylated carboxylic acid esters and (b) 0.1 to 20 % by weight of fatty acid partial glycerides, with the proviso that the quantities indicated, together with the addition of water and optionally additional auxiliary agents and additives amount to 100 % by weight.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült, welches sich dadurch auszeichnet, daß man wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels mit (a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierten Carbonsäureestern und (b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

WO 00/76465 A1

Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern unter Einsatz von alkoxylierten Carbonsäureestern und Partialglyceriden sowie deren Verwendung zur Herstellung von Wellmitteln.

Stand der Technik

Die dauerhafte Verformung von Keratinfasern wird üblicherweise so durchgeführt, daß man die Faser mechanisch verformt und die Verformung durch geeignete Hilfsmittel festlegt. Vor und/oder nach dieser Verformung behandelt man die Faser mit der wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz und spült nach einer Einwirkungszeit mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung. In einem zweiten Schritt behandelt man dann die Faser mit der wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels. Nach einer Einwirkungszeit wird auch dieses ausgespült und die Faser von den mechanischen Verformungshilfsmitteln (Wickler, Papilloten) befreit.

Die wäßrige Zubereitung des Keratinreduktionsmittels ist üblicherweise alkalisch eingestellt, damit die Faser quillt und auf diese Weise ein tiefes Eindringen der keratinreduzierenden Substanz in die Faser ermöglicht wird. Die keratinreduzierende Substanz spaltet einen Teil der Disulfid-Bindungen des Keratins zu -SH-Gruppen, so daß es zu einer Lockerung der Peptidvernetzung und infolge der Spannung der Faser durch die mechanische Verformung zu einer Neuorientierung des Keratingefüges kommt. Unter dem Einfluß des Oxidationsmittels werden erneut Disulfid-Bindungen geknüpft, und auf diese Weise wird das Keratingefüge in der vorgegebenen Verformung neu fixiert.

Ein bekanntes derartiges Verfahren stellt die Dauerwell-Behandlung menschlicher Haare dar. Dieses kann sowohl zur Erzeugung von Locken und Wellen in glattem Haar als auch zur Glättung von gekräuselten Haaren angewendet werden.

Wenngleich dieses als Dauerwelle bezeichnete Verfahren heute in großem Umfang angewendet wird, werden dafür nach wie vor Mittel eingesetzt, die hinsichtlich einer Reihe von Punkten nicht als optimal

angesehen werden können. Insbesondere ist man bestrebt, unter Beibehaltung der gewünschten Umformleistung die bei strapaziertem, insbesondere bei oxidativ vorbehandeltem, Haar auftretenden Schädigungen, die bis hin zum Haarbruch gehen können, zu verringern und das Haar vor überhöhter Austrocknung und Feuchtigkeitsverlust zu schützen. Gleiches gilt für die in manchen Fällen auftretenden Probleme im Kopfhautbereich aufgrund von dermatologischer Unverträglichkeit. Ein weiteres Problem besteht ferner darin, daß die Zubereitungen insbesondere bei Temperaturlagerung leicht eindicken und dann nicht mehr problemlos anwendbar sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichem Haar, zur Verfügung zu stellen, welches frei von den oben geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült, welches sich dadurch auszeichnet, daß man wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels mit

- (a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierten Carbonsäureestern und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride

einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine wesentliche Verringerung der Schädigung des Haares unter Erhalt oder sogar Steigerung der Umformleistung erzielt werden kann, wenn die eingesetzten wäßrigen Zubereitungen eine Mischung aus alkoxylierten Carbonsäureestern und Fettsäurepartialglyceriden enthalten. Diese Mischungen führen nach der Verformung zu einer Stabilisierung und Kräftigung der Haare und liefern somit einen gleichzeitigen Schutz der Haare vor Austrocknung und Feuchtigkeitsverlust. Weiterhin zeigen die Zubereitungen darüber hinaus eine gute dermatologische Verträglichkeit. Die Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß sich die Performance weiter verbessern läßt, wenn man zusätzlich Esterquats und/oder Proteinhydrolysate einsetzt.

Alkoxylierte Carbonsäureester

Alkoxylierte Carbonsäureester, die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Komponente (a) zwingend enthalten sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der Deutschen Offenlegungsschrift DE 3914131 A, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homolgenverteilung liefern. Nach diesem Verfahren können sowohl Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen als auch von mehrwertigen Alkoholen alkoxyliert werden. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen, die der allgemeinen Formel (I) folgen,



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest, abgeleitet von einer Carbonsäure, $AlkO$ für Alkylenoxid und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest, abgeleitet von einem einwertigen aliphatischen Alkohol, steht. Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30, vorzugsweise 6 bis 22 und insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -, $CHCH_3CH_2O$ - und/oder CH_2-CHCH_3O -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 und/oder 2 Kohlenstoffatomen und insbesondere Methyl steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von linearen, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure.

$AlkO$ steht für die Alkylenoxide, die mit den Carbonsäureestern umgesetzt werden und umfassen Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Ethylenoxid alleine.

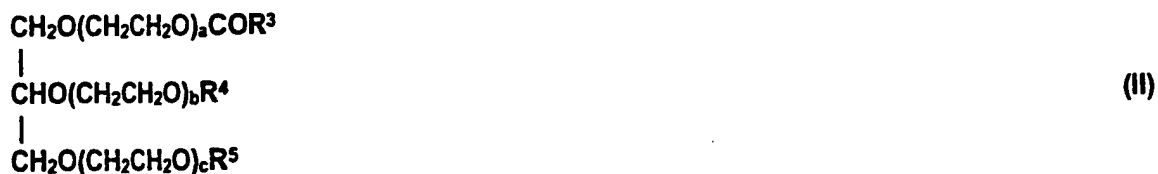
Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -Rest, n für Zahlen von 5 bis 20 und R^2 für einen Methylrest steht. Beispiele für

derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylenoxid alkoxylierte Laurinsäuremethylester, Kokosfettsäuremethylester und Talgfettsäuremethylester.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Fettsäurepartialglyceride

Fettsäurepartialglyceriden, welche die Komponente (b) bilden, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für R^3CO oder OH und die Summe $(a+b+c)$ für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^4 und R^5 OH bedeutet. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Ölsäuremonoglyceride. Vorzugsweise werden Ölsäure monoglyceride eingesetzt.

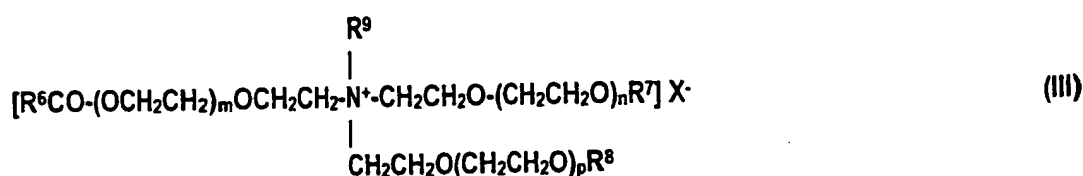
Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Fettsäurepartialglyceride in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Esterquats

Unter der Bezeichnung „Esterquats“ werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-salze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Inter-

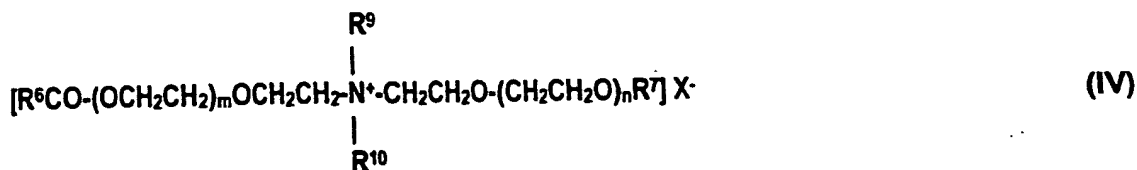
ationale Patentanmeldung WO 91/01295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift DE 4308794 C1 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in Tens.Surf.Det., 30, 186 (1993), M. Brock in Tens.Surf.Det. 30, 394 (1993), R. Lagerman et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc., 71, 97 (1994) sowie I. Shapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen.

Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (III),



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (III) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^7CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^7 für R^6CO , R^8 für Wasserstoff, R^9 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht.

Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (IV) in Betracht,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (V) zu nennen,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Schließlich kommen als Esterquats noch Stoffe in Frage, bei denen die Ester- durch eine Amidbindung ersetzt ist und die vorzugsweise basierend auf Diethylentriamin der Formel (VI) folgen,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Derartige Amidesterquats sind beispielsweise unter der Bezeichnung Incroquat (Croda) im Markt erhältlich.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (III) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (IV) bis (VI). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können. Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können

die Esterquats in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Proteinhydrolysate

Proteinhydrolysate stellen Abbauprodukte von tierischen oder pflanzlichen Proteinen, beispielsweise Collagen, Elastin oder Keratin und vorzugsweise Mandel- und Kartoffelprotein sowie insbesondere Weizen-, Reis- und Sojaprotein dar, die durch saure, alkalische und/oder enzymatische Hydrolyse gespalten werden und danach ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 4000, vorzugsweise 2000 bis 3500 aufweisen. Obschon Proteinhydrolysate in Ermangelung eines hydrophoben Restes keine Tenside im klassischen Sinne darstellen, finden sie wegen ihrer dispergierenden Eigenschaften vielfach Verwendung zur Formulierung oberflächenaktiver Mittel. Übersichten zu Herstellung und Verwendung von Proteinhydrolysaten sind beispielsweise von G. Schuster und A. Domsch in *Seifen Öle Fette Wachse* **108**, 177 (1982) bzw. *Cosm.Toil.* **99**, 63 (1984), von H. W. Steisslinger in *Parf.Kosm.* **72**, 556 (1991) und F. Aurich et al. in *Tens.Surf.Det.* **29**, 389 (1992) erschienen. Vorzugsweise werden pflanzliche Proteinhydrolysate auf Basis von Weizengluten oder Reisprotein eingesetzt, deren Herstellung in den beiden Deutschen Patentschriften **DE 19502167 C1** und **DE 19502168 C1** (Henkel) beschrieben wird. Die Proteinhydrolysate können im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens auch kationisch oder anionisch modifiziert sein.

Kationische Derivate erhält man dann durch Umsetzung mit Verbindungen, die üblicherweise quartäre Ammoniumgruppen tragen oder durch Umsetzung mit entsprechenden Aminen und anschließende Quaternierung. Eine Reihe solcher quartärer Proteinhydrolysate sind als Handelsprodukte erhältlich, beispielsweise:

- kationisches Kollagenhydrolysat, beispielsweise das unter der Bezeichnung **Lamequat®L** auf dem Markt befindliche Produkt (INCI-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropylamino Hydrolyzed Animal Protein; Chemische Fabrik Grünau)
- kationisches Keratinhydrolysat, beispielsweise das unter der Bezeichnung **Croquat®** auf dem Markt befindliche Produkt (INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin; Croda)
- kationisches Weizenhydrolysat, erhältlich unter der Bezeichnung **Gluadin® WQ** (CTFA-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein; Henkel KGaA) das unter der Bezeichnung **Crotein® Q** erhältliche Produkt, gemäß INCI ein "Steartrimonium Hydrolyzed Animal Protein" (Croda) sowie das als **Lexein® Q X 3000** (Inolex) erhältliche quaternierte Eiweißhydrolysat.

Anionische Derivate von Proteinhydrolysaten werden üblicherweise durch Umsetzung der Proteinhydrolysate mit organischen Säuren erhalten. Solche Säuren sind beispielsweise Ölsäure, Myristinsäure, Undecylensäure, Kokosfettsäure und Abietinsäure. Die Kondensationsprodukte können auch in Form von Salzen, insbesondere Natrium-, Kalium- und Triethanolaminsalzen vorliegen. Solche Kondensationsprodukte auf Basis Kollagenhydrolysat tragen auch die INCI-Bezeichnungen Oleoyl Hydrolyzed Animal Protein, Myristoyl Hydrolyzed Animal Protein, Oleoyl Hydrolyzed Animal Collagen, Potassium Coco Hydrolyzed Animal Protein, TEA Abietoyl Hydrolyzed Animal Collagen, Potassium Undecylenoyl Hydrolyzed Animal Collagen und TEA Coco Hydrolyzed Animal Collagen. Handelsprodukte sind beispielsweise Lamepon®LPO, Lamepon®4 SK, Lamepon®UD, Lamepon®460, Lamepon®PA TR, Lamepon®ST 40 und Lamepon®S (Grünau) sowie Lexein®A 240, Lexein®S 620 und Lexein®A 520 (Inolex). Kondensationsprodukte von Elastinhydrolysaten mit Fettsäuren wie beispielsweise Laurinsäure (INCI-Bezeichnung: Lauroyl Hydrolyzed Animal Elastin) können ebenfalls eingesetzt werden. Crolastin®AS (Croda) ist ein entsprechendes Marktprodukt. Unter der Bezeichnung Guadin® WK erhältlich ist ein Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein; (Henkel KGaA). Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Handelsprodukte sind Lexein®A 200 (Inolex), Lamepon®PO-TR, Lamepon®PA-K, Lamepon®S-MV und Lamepon®S-TR (Grünau) und Crotein®CCT (Croda). Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die gegebenenfalls kationisch oder anionisch modifizierten Proteinhydrolysate in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Unter Einsatz von Esterquats werden Well- und Fixiermittel erhalten, die nicht nur mild sind und ausgezeichnete Eigenschaften in der Haarverformung aufweisen, sondern auch bei Temperaturlagerung nicht eindicken und eine vorteilhafte Viskosität nach Brookfield im Bereich von 4.000 bis 7.000 mPas aufweisen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Zubereitungen der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels, enthaltend

- (a) alkoxylierte Carbonsäureester und
- (b) Fettsäurepartialglyceride

zur Herstellung von Well- und Fixiermitteln, in denen sie in Mengen von jeweils 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten sein können, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Im weiteren werden folgende Bezeichnungen verwendet:

- "Wellmittel" für die wäßrige Zubereitungen der keratinreduzierenden Substanz,
- "Zwischenspülung" für die erste Spülung und
- "Fixiermittel" für die wäßrige Zubereitung des Oxidationsmittels.

Weiterhin werden die Einzelheiten der erfindungsgemäßen Lehre anhand von Dauerwellmitteln geschildert. Die entsprechenden Mittel eignen sich aber in gleichem Maße und mit den gleichen Vorteilen zum Glätten von natürlich gekräuselten oder gewellten Haaren.

Wellmittel

Wellmittel, zu deren Herstellung man die alkoxylierten Carbonsäureester und Fettsäurepartialglyceride verwenden kann und die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens Anwendung finden, enthalten zwingend die als keratinreduzierende Substanzen bekannten Mercaptane. Solche Verbindungen sind beispielsweise Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Dithiodiglykolsäure, Glycerylmonothioglykolat (pH 6-8) Thioäpfelsäure, Mercaptoethansulfonsäure sowie deren Salze und Ester, Cysteamin, Cystein, Bunte Salze und Alkalisalze der schwefligen Säure. Bevorzugt geeignet sind die Alkali- oder Ammoniumsalze der Thioglykolsäure und/oder der Thiomilchsäure sowie die freien Säuren. Diese werden in den Wellmitteln bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 Mol/kg bei einem pH-Wert von 5 bis 12, besonders bevorzugt von 7 bis 9,5 und insbesondere 6,0 bis 8,0 eingesetzt. Die Wellmittel können als gebrauchsfertige Mischungen formuliert werden, die vom Friseur oder Endverbraucher direkt angewendet werden können. Es hat sich in manchen Fällen aber als vorteilhaft oder notwendig erwiesen, wenn die Mittel als sogenannte 2-Komponenten-Mischungen formuliert werden, die erst vom Anwender zum gebrauchsfertigen Wellmittel vermischt werden. In diesem Fall enthält eine Formulierung das Reduktionsmittel in einem geeigneten Träger, z.B. Wasser oder einer Emulsion.

Fixiermittel

Zwingender Bestandteil der Fixiermittel, zu deren Herstellung man die alkoxylierten Carbonsäureester und Fettsäurepartialglyceride verwenden kann und die ebenfalls Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren finden, sind Oxidationsmittel, z. B. Natriumbromat, Kaliumbromat, Wasserstoffperoxid, und die zur Stabilisierung wäßriger Wasserstoffperoxidzubereitungen üblichen Stabilisatoren. Der pH-Wert solcher wäßriger Wasserstoffperoxid-Zubereitungen, die üblicherweise etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-% H_2O_2 enthalten, liegt bevorzugt bei 2 bis 4; er wird durch anorganische Säuren, bevorzugt Phosphorsäure, eingestellt. Fixiermittel auf Bromat-Basis enthalten die Bromate üblicherweise in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt und der pH-Wert der Lösungen wird auf 4 bis 8 eingestellt. Gleichfalls geeignet sind Fixiermittel auf enzymatischer Basis (Peroxidasen), die keine oder nur geringe Mengen

an Oxidationsmitteln, insbesondere H_2O_2 , enthalten. Es kann bevorzugt sein, das Oxidationsmittel als 2-Komponenten-System zu formulieren. Die beiden Komponenten, von denen die eine bevorzugt eine Wasserstoffperoxidlösung oder eine wäßrige Lösung eines anderen Oxidationsmittels ist und die andere die übrigen Bestandteile enthält, werden ebenfalls erst kurz vor der Anwendung vermischt.

Tenside

Sowohl Well- als auch Fixiermittel können weitere Tenside in untergeordneten Mengen enthalten. Als untergeordnete Mengen werden erfindungsgemäß Mengen von weniger als 70 %, insbesondere weniger 50 % an Aktivsubstanz verstanden. Als weitere Tenside kommen prinzipiell alle für Haarbehandlungsmittel, insbesondere auf dem Verformungsgebiet, bekannten Tenside in Betracht. Dies sind:

Anionische Tenside wie beispielsweise Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladitive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Der Fachmann wird dabei bevorzugt solche Tenside auswählen, die aufgrund ihres geringen Reizpotentials oder ihrer Quellwirkung vorteilhaft sind. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten aber weder Well- noch Fixiermittel weitere Tenside außer Alkylpolyglykosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Esterquats und pflanzlichen Proteinhydrolysaten. Auch die Zwischenspülung enthält bevorzugt neben Wasser und gelösten Salzen keine weiteren Komponenten. Weiterhin kann es von Vorteil sein, wenn Wellmittel und Fixiermittel auf der gleichen Tensidbasis aufgebaut sind.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den bevorzugten Hilfs- und Zusatzstoffen, wie Esterquats oder weitere Tenside, Proteinhydrolysate, Well- und Fixiermittel können die Wellmittel zusätzlich alle für diesen Zweck bekannten Inhaltsstoffe enthalten, wie z.B. Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Filmbildner, Quellmittel, Hydrotrope, Strukturanten, Komplexbilder, Trübungsmittel, Treibmittel, Konservierungsmittel, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacryamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäuregly-

ceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogensalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, un- vernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylo-modifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in *Cosm.Toil.* **91**, 27 (1976).

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reis-keimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachs, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Strukturanten** eignen sich beispielsweise Glucose oder Maleinsäure. Als **Komplexbildner** können EDTA, Phenazetin, NTA und Phosphonsäuren eingesetzt werden. Als **Trübungsmittel** dient beispielsweise Latex.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedem-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evemyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Sowohl Wellmittel als auch Fixiermittel können als Creme, Gel oder Flüssigkeit formuliert sein. Weiterhin ist es möglich, die Mittel in Form von Schaumaerosolen zu konfektionieren, die mit einem verflüssigten Gas wie z. B. Propan-Butan-Gemischen, Stickstoff, Kohlendioxid, Luft, Distickstoffoxid, Dimethylether, Fluorchlorkohlenwasserstofftreibmitteln oder Gemischen davon in Aerosolbehältern mit Schaumventil abgefüllt werden. Die Well- und Fixiermittel können dabei mit allen, dem Fachmann bekannten, üblichen Vorbehandlungsmitteln, Zwischenspülungen und/oder Nachbehandlungsmitteln (zur Verbesserung von Avivage und Haltbarkeit der Frisur) kombiniert werden.

Beispiele

Die folgenden Beispiele illustrieren die Herstellung von Fixierlösungen auf Basis der erfindungsgemäßen Tenside (1, 2, 3) und Panthenol (V1, V2). Zur Herstellung der Zubereitungen wird Wasser auf 75 °C erhitzt, die alkoxylierten Carbonsäureester und Partialglyceride sowie gegebenenfalls die weiteren Tenside eingerührt und homogenisiert. Anschließend läßt man die Mischung bis auf 40 °C abkühlen und rührt dann die übrigen Inhaltsstoffe ein. Darüber hinaus werden Humanhaare (Alkinco 6634) nach der Anwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Mischungen einer thermischen Analyse unterworfen. Mit Hilfe der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (HP-DSC; F.J. Wortmann et al., J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, S. 137ff.) wird der Umwandlungspunkt der behandelten Haarprobe im Vergleich zur unbehandelten Haarprobe (HP-DSC = 152,5°C) gemessen. Die Zusammensetzung der Fixiermittel ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1
Fixiermittel (Mengenangaben als Gew.-%)

Zusammensetzung/Performance	1	2	3	V1
C _{12/18} Kokosfettsäure + 2EO-methylester	5	3	10	-
Monomuls® 90-O18 Glyceryl Oleate	10	3	5	-
Dehyquart® C 4046 Cetaryl Alkohol (and) Dipalmitoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate (and) Cetearyl Sulfate	-	1,0	-	-
Panthenol	-	-	-	3,0
Guadin® WQ Laundominium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein	-	-	1,2	1,2
Turpinal® SL Etidronic Acid	0,3	0,3	0,3	0,3
Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%ig)	7,5	7,5	7,5	7,5
Wasser	ad 100			
pH-Wert	2,5	2,7	2,8	2,8
Brookfield-Viskosität, [mPas], (23 °C, Sp. TC, 10 Upm)	4.900	3.600	6.150	6.150
Umwandlungspunkt nach HP-DSC	140,4	150,7	151,1	149,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels mit

- (a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierten Carbonsäureestern und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceriden

einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

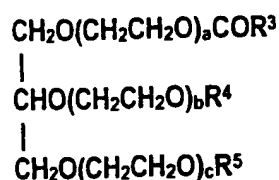
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) einsetzt,



(I)

in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -, $CHCH_3CH_2O$ - und/oder CH_2-CHCH_3O -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 1 bis 30 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

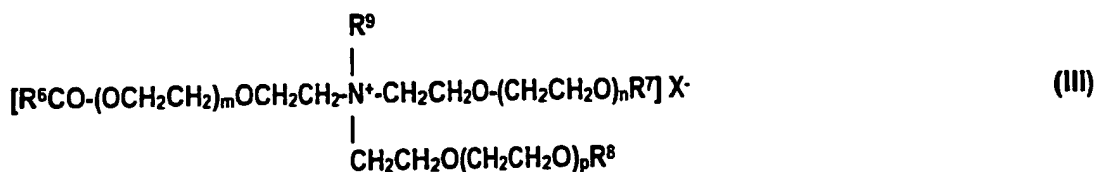
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (a) alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) einsetzt, in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -Rest, n für Zahlen von 5 bis 20 und R^2 für einen Methylrest steht.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (b) Fettsäurepartialglyceride der Formel (II) einsetzt,



(II)

in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für R^3CO oder OH und die Summe $(a+b+c)$ für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^4 und R^5 OH bedeutet.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Tenside Esterquats der Formel (III) einsetzt,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Tenside gegebenenfalls kationisch oder anionisch modifizierte Proteinhydrolysate einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die weiteren Tenside in Mengen von jeweils 0,1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – einsetzt.
8. Verwendung von wäßrigen Zubereitungen der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels, enthaltend

(a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester und

(b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen, zur Herstellung von Well- und Fixiermitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/05171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 753 606 A (U. HEES ET AL.) 19 May 1998 (1998-05-19) column 4, line 37 - line 39; claims 1,2,9-13,15	1-3
A	DE 197 32 015 C (HENKEL) 23 July 1998 (1998-07-23) page 5, line 55 - line 59; claims 1-10	1,5
A	GB 2 242 358 A (BOOTS) 2 October 1991 (1991-10-02) page 8, line 1-6 ; page 10, paragraph 2; claims 1,7	1
A	US 5 279 313 A (T. CLAUSEN) 18 January 1994 (1994-01-18) claims 1,6	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2000

Date of mailing of the international search report

22/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No

PCT/EP 00/05171

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5753606	A	19-05-1998	DE 4326112 A DE 59402172 D WO 9504803 A EP 0712436 A ES 2099628 T JP 9501195 T	09-02-1995 24-04-1997 16-02-1995 22-05-1996 16-05-1997 04-02-1997
DE 19732015	C	23-07-1998	EP 0893120 A	27-01-1999
GB 2242358	A	02-10-1991	NONE	
US 5279313	A	18-01-1994	DE 4026235 A BR 9105878 A WO 9203120 A EP 0496843 A ES 2042467 T	20-02-1992 17-11-1992 05-03-1992 05-08-1992 16-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Joneses Aktenzeichen

PCT/EP 00/05171

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 753 606 A (U. HEES ET AL.) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 39; Ansprüche 1,2,9-13,15	1-3
A	DE 197 32 015 C (HENKEL) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 5, Zeile 55 - Zeile 59; Ansprüche 1-10	1,5
A	GB 2 242 358 A (BOOTS) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Seite 8, Zeile 1-6 ; Seite 10, Absatz 2; Ansprüche 1,7	1
A	US 5 279 313 A (T. CLAUSEN) 18. Januar 1994 (1994-01-18) Ansprüche 1,6	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2000

Abesenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Willekens, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5753606 A	19-05-1998	DE 4326112 A	09-02-1995
		DE 59402172 D	24-04-1997
		WO 9504803 A	16-02-1995
		EP 0712436 A	22-05-1996
		ES 2099628 T	16-05-1997
		JP 9501195 T	04-02-1997
DE 19732015 C	23-07-1998	EP 0893120 A	27-01-1999
GB 2242358 A	02-10-1991	KEINE	
US 5279313 A	18-01-1994	DE 4026235 A	20-02-1992
		BR 9105878 A	17-11-1992
		WO 9203120 A	05-03-1992
		EP 0496843 A	05-08-1992
		ES 2042467 T	16-12-1993

